

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-187775

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/52

(21)Application number : 2000-384523

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP  
NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

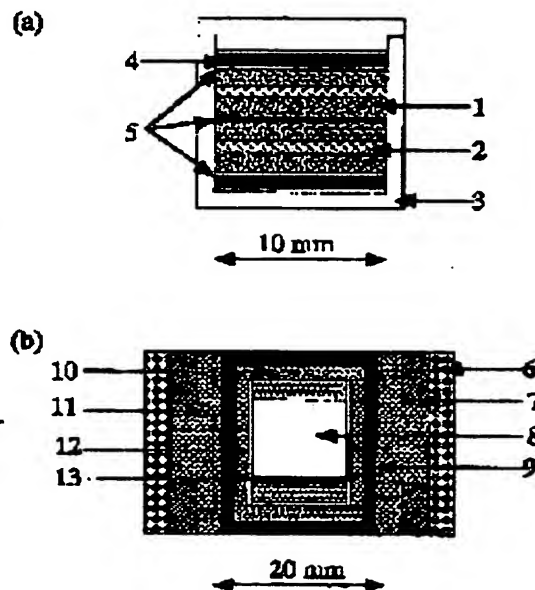
(22)Date of filing : 18.12.2000 (72)Inventor : AKAISHI MINORU

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING MICROPARTICLE DIAMOND SINTERED BODY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To develop a method for manufacturing a microparticle diamond sintered body having excellent heat resistance and intrinsic characteristics of diamond.

**SOLUTION:** In the method for manufacturing the microparticle diamond sintered body, a mixture of carbonates and organic substances which produce a supercritical fluid phase is used as a sintering aid and stacked with diamond powder layers, and the stacked layers are sintered under the conditions of high pressure and high temperature of  $\geq 2000^{\circ}\text{C}$  at which diamond is thermodynamically stable so as to manufacture the microparticle diamond sintered body having a submicron particle size. The supercritical fluid phase is sealed in a capsule made of Ta or Mo to sinter. The organic substances in the mixture powder decompose under the conditions of high pressure and high temperature to produce the supercritical fluid phase consisting of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , which forms the carbonate- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system sintering aid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-187775

(P2002-187775A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl.

C 0 4 B 35/52

識別記号

3 0 1

F I

C 0 4 B 35/52

テームト\* (参考)

3 0 1 B

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-384523 (P2000-384523)

(22) 出願日 平成12年12月18日 (2000. 12. 18)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年10月20日  
発行の「第41回高圧討論会 講演要旨集」に発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 赤石 實

茨城県つくば市並木2-209-101

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

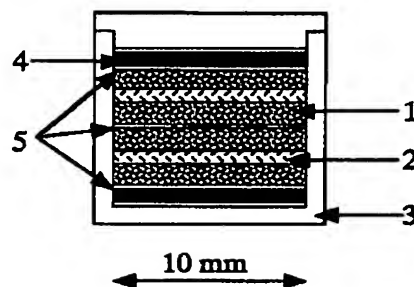
(54) 【発明の名称】 微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法

(57) 【要約】

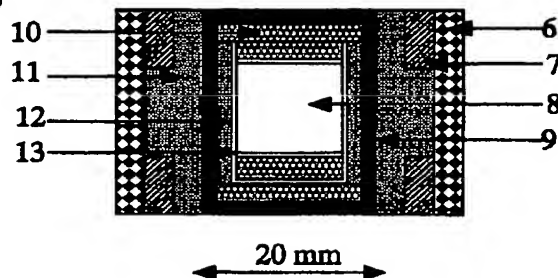
【課題】 耐熱性に優れたダイヤモンド本来の特性を有する微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法の開発。

【構成】 炭酸塩と超臨界流体相を形成する有機物との混合物を焼結助剤に使用して、ダイヤモンド粉末層に積層した状態でダイヤモンドが熱力学的に安定な2000℃以上の高圧高温条件で焼結することにより粒子径がサブミクロンの微粒ダイヤモンド焼結体を製造することを特徴とする微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法。T a製またはM o製のカプセルで超臨界流体相をシールして焼結する。混合粉末中の有機物が高圧高温条件下で分解して、CO<sub>2</sub> とH<sub>2</sub> Oからなる超臨界流体相を生成し、炭酸塩-CO<sub>2</sub> -H<sub>2</sub> O系焼結助剤を形成する。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸塩と超臨界流体相を形成する有機物との混合物を焼結助剤に使用して、ダイヤモンド粉末層に積層した状態でダイヤモンドが熱力学的に安定な2000℃以上の高圧高温条件で焼結することにより粒子径がサブミクロンの微粒ダイヤモンド焼結体を製造することを特徴とする微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法。

【請求項2】 Ta製またはMo製のカプセルで超臨界流体相をシールして焼結することを特徴とする請求項1記載の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法。

【請求項3】 上記焼結助剤は、炭酸塩1モルに対し0.1モル以上～0.3モル未満の有機物の混合粉末からなり、該混合粉末中の有機物が高圧高温条件下で分解して、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oからなる超臨界流体相を生成し、炭酸塩-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系焼結助剤を形成することを特徴とする請求項1または2記載の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法。

【請求項4】 炭酸塩は、炭酸マグネシウムまたは炭酸カルシウムであり、有機物は、シュウ酸二水和物またはマロン酸であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法。

【請求項5】 ダイヤモンド粉末層として粒径1μm以下のダイヤモンド粉末を用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた耐摩耗性と耐熱性を有し、例えば、高Si-Al合金等の難削材料の仕上げ切削工具、金属の超精密加工工具および線引きダイス等に適用した場合、優れた切削性能や伸線性能を発揮することが期待されるダイヤモンド焼結体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、Co等の金属を焼結助剤とする微粒ダイヤモンド焼結体が通常の超高压合成装置で焼結することにより製造されることは良く知られているところである。また、金属焼結助剤を全く使用しないで、アルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助剤に用いて、従来よりも高い圧力、温度条件下で焼結することにより、耐熱性に優れた高硬度ダイヤモンド焼結体を合成する方法が知られている(Diamond and Related Mater., 5巻, 34～37頁, 1996年)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の金属系微粒ダイヤモンド焼結体は、ダイヤモンドの異常粒成長を抑制して微細粒子からなる焼結体を製造するため、焼結温度を低く制限する必要があるため(J. Am. Ceram. Soc., 74巻, 5～10頁, 1990年)、焼結体の硬度がダイヤモンド本来の特性には程遠い。

【0004】 また、従来の微粒ダイヤモンド焼結体は金属焼結助剤を大量に含有するため、高温条件下では、金属とダイヤモンドの熱膨張率が異なることに起因する熱応力により簡単に黒鉛化やクラックの導入等が起こり焼結体が劣化するため、難削材料の切削工具に使用することが難しい。

【0005】 炭酸塩を助剤とする耐熱性に優れたダイヤモンド焼結体は、その粒子径が約5μmと比較的大きな粒子径のものに限定されているため、超精密加工用工具等に必要な鋭利な刃先形状の切削工具を製造することや線引きダイスに使用した時の線の表面粗さに問題があった。本発明は、これらの問題を解決するため、耐熱性に優れたダイヤモンド本来の特性を有する微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法の開発を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 炭酸塩を助剤とするダイヤモンド焼結体の製造において、得られる焼結体の粒子径の制限は、焼結助剤に使用する熔融炭酸塩の粘性に密接に関係する。天然ダイヤモンド粉末(例えば、表示粒度2～4μmの市販品)を炭酸マグネシウム上に積層し、7.7GPa、2300℃の条件で焼結しても、熔融炭酸塩は約0.1mm程度しかダイヤモンド層へ溶浸しないため、ダイヤモンド焼結体を合成することは出来ない。

【0007】 微粒ダイヤモンド焼結体を合成するためには、熔融炭酸塩の粘性を低くし、熔融塩がダイヤモンド層へ容易に溶浸し、ダイヤモンド粒子間に溶浸した熔融塩がダイヤモンドの焼結助剤として機能するようにしなければならない。炭酸塩の融点を低くするためには、炭酸塩に水や炭酸ガス等の揮発性成分を添加することにより、容易に実現できることは良く知られている。この場合、これらの揮発性成分を高圧高温条件に密閉するためのカプセルが必要である。

【0008】 カプセル形状、材質、試料構成等を鋭意検討した結果、高融点金属であるTa製やMo製のシングルカプセルで流体相をシール可能であることが明らかとなった。前記の揮発性成分を主体とするC-O-H流体相がダイヤモンド合成触媒として機能することも最近の我々の研究から明らかとなった(J. Crystal Growth, 209巻, 999～1003頁, 2000年)。

【0009】 本発明者は、上記の方法を改善し、粒子径がサブミクロンの耐熱性に優れた高硬度高靱性微粒ダイヤモンド焼結体の合成を実現することができる手段を見出した。すなわち、本発明は、炭酸塩と超臨界流体相を形成する有機物との混合物を焼結助剤に使用して、ダイヤモンド粉末層に積層した状態でダイヤモンドが熱力学的に安定な2000℃以上の高圧高温条件で焼結することにより粒子径がサブミクロンの微粒ダイヤモンド焼結体を製造することを特徴とする微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法である。また、本発明は、Ta製またはMo

製のカプセルで超臨界流体相をシールして焼結することとを特徴とする上記の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法である。

【0010】また、本発明は、上記焼結助剤は、炭酸塩1モルに対し0.1モル以上～0.3モル未満の有機物の混合粉末からなり、該混合粉末中の有機物が高圧高温条件下で分解して、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ からなる超臨界流体相を生成し、炭酸塩- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 系焼結助剤を形成することを特徴とする上記の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法である。

【0011】また、本発明は、ダイヤモンド粉末層として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の天然ダイヤモンド粉末を用いることを特徴とする上記の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法である。

【0012】焼結助剤を用いて超臨界流体相を形成するためには炭酸塩に有機物を混合し、この混合物とダイヤモンド粉末を積層し、混合した有機物が高圧高温条件下で分解し、超臨界流体相状態の $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CO}_2$ を生成するようにする。生成した超臨界流体相が炭酸塩の融点を低下させて、ダイヤモンド中に炭酸塩は容易に溶浸する。この溶浸した超臨界流体相を含有する炭酸塩がダイヤモンド粒子の一部を効率的に溶解し、炭素で過飽和となった熔融炭酸塩からダイヤモンドを析出して、ダイヤモンド粒子間に直接結合を形成させる。その結果、ダイヤモンド焼結体を合成することができる。なお、ダイヤモンド粉末と焼結助剤との混合等の方法では良質の焼結体を合成するのは難しい。

【0013】

【発明の実施の形態】図1の(a)は、上記ダイヤモンド粉末および焼結助剤を充填したTa製またはMo製カプセルの断面図である。図1の(b)は、原料を充填した図1aのTa製またはMo製カプセルをベルト型超高压合成装置などに組み込んだ状態を示す断面図である。

【0014】超臨界流体相が漏れてしまうと炭酸塩の融点が降下しないのでカプセルを使用する。カプセルの材料としては高融点金属の中でTaまたはMoが望ましく、他の金属では実用的でない。以下では、Ta製カプセルを用いる場合について説明するがMo製カプセルについても同様である。図1の(a)に示すように、炭酸塩と超臨界流体相を形成する有機物との混合物からなる焼結助剤をダイヤモンド粉末層に積層した状態にするために、Ta製カプセルの底からTa箔5、黒鉛板4、Ta箔5、ダイヤモンド粉末1、炭酸塩-有機物混合粉末2、ダイヤモンド粉末1、Ta箔5、ダイヤモンド粉末1、炭酸塩-有機物混合粉末2、ダイヤモンド粉末1、Ta箔5、黒鉛板4、Ta箔5の順に積層し、200MPaの圧力で充填し蓋をする。

【0015】原料を充填したTa製カプセル8を図1の(b)に示すように、Ta箔で作ったカプセル12中に挿入し、Ta箔13を介して上下にNaCl-20wt

% $\text{ZrO}_2$ 成形体を、側面にNaCl-10wt% $\text{ZrO}_2$ 成形体を圧力媒体として、周囲をスチールリング7で固定してパイロファイライト6で覆い黒鉛ヒータ9で加熱する。

【0016】炭酸塩としては、炭酸マグネシウムまたは炭酸カルシウムが適する。また、炭酸塩に添加する有機物としては、ダイヤモンド合成触媒として機能するC、O、Hからなるシュウ酸二水和物またはマロン酸等が好適である。例えば、シュウ酸二水和物は下記の式に示すように分解して $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ およびCを生成する。

$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3/2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{C}$ 混合割合としては、炭酸塩1モルに有機物0.1モル以上～0.3モル未満の割合が好ましい。0.3モル以上添加すると炭酸塩の量が少なくなり、良好な焼結体が得られなくなる。サブミクロンの粒子径からなるダイヤモンド焼結体を合成するには、ダイヤモンド粉末としては、 $1\mu\text{m}$ 以下のダイヤモンド粉末、例えば、表示粒度0～ $1\mu\text{m}$ の市販天然ダイヤモンド粉末を用いることが望ましい。

【0017】圧力は、7.7GPa以上、焼結温度2000℃以上の条件で10～30分間で処理すれば微粒ダイヤモンドを再現性良く合成することができる。圧力の上限は、8GPa程度とする。これ以上では、試料空間が限定され、工業的な生産に好ましくない。焼結温度の上限は、ダイヤモンドの熱力学的安定条件で規定されるため2500℃程度とする。

【0018】

【実施例】次に、本発明の微粒ダイヤモンド焼結体の製造方法を実施例により具体的に説明する。

実施例1

天然ダイヤモンド粉末にはしばしば珪酸塩を相当量含有していることがあるため、使用前にZrルツボを用いて熔融NaOH中で天然ダイヤモンド粉末を処理し珪酸塩を除去した。処理後のダイヤモンド粉末中へのZrの混入を防ぐために、熔融NaOH処理後、ダイヤモンド粉末を熱王水中で処理し、Zrを除去した。上記の脱珪酸塩処理した粒度表示0～ $1\mu\text{m}$ ダイヤモンド粉末の平均粒径を測定した結果、平均粒径：0.68 $\mu\text{m}$ であった。さらに、オーストラリア産の天然の炭酸マグネシウム1モルに0.1モルのシュウ酸二水和物を混合添加し、焼結助剤を調製した。

【0019】この焼結助剤とダイヤモンド粉末を図1の(a)および図1の(b)に示すような試料構成として超高压合成装置により、7.7GPa、2000℃の高圧高温条件下で30分間処理した。焼結体のX線回折図形から、焼結体がダイヤモンドと少量の炭酸マグネシウムからなることが明らかとなった。

【0020】焼結体の耐熱性を評価するため、真空中1200℃の条件で30分間処理した。処理前後で焼結体の硬さの変化および熱処理によるクラックの導入も全く

認められなかった。これらの結果から、高硬度微粒ダイヤモンド焼結体は耐熱性にも大変優れていることは明らかである。

【0021】ダイヤモンド焼結体を研削加工し、焼結体のヴィツカース硬さを荷重19.6Nで測定したところ、ダイヤモンド単結晶と同等以上の硬度70GPa以上であることが明らかとなった。硬度測定に用いた圧痕の観察から、圧痕の先端に全くクラックが認められないので、韌性にも大変優れた焼結体であることは明らかである。既存の粗粒ダイヤモンド焼結体の場合、圧痕の先端にクラックが導入されることが良く知られている。焼結体の粒子径を明らかにするため、焼結体の破面を走査型電子顕微鏡で調べた結果、サブミクロンの粒子径からなり、出発物質の天然ダイヤモンド粉末の粒子径とほとんど同等であった。

#### 【0022】比較例1

シュウ酸二水和物1モルに0.1モルの炭酸マグネシウムを添加した混合粉末上に実施例1と同様に脱珪酸塩処理したダイヤモンド粉末を積層し、実施例1と同じ試料

構成を用い、7.7GPa、2200℃の高圧高温条件下で20分間焼結した。焼結後の試料を実施例1と同様な方法で調べた結果、焼結体は全く未焼結であった。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明により合成される微粒ダイヤモンド焼結体は、炭酸マグネシウムと超臨界流体相を形成する有機物との混合物からなる焼結助剤を使用することにより、異常粒成長粒子が見られない粒子径が1μm以下の耐熱性に優れた高硬度高靱性微粒ダイヤモンド焼結体の合成を実現したものである。この焼結体は従来の焼結体にはない特性を持っているため、超精密加工用工具、難削材料の加工工具や線引きダイス等の分野での用途が期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1の(a)は、ダイヤモンド粉末および焼結助剤を充填したTa製またはMo製カプセルの断面図である。図1の(b)は、原料を充填した図1の(a)のTa製またはMo製カプセルを超高圧合成装置に組み込んだ状態を示す断面図である。

【図1】

